

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C23F 1/20

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98126518.9

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227279A

[22]申请日 98.11.20 [21]申请号 98126518.9

[30]优先权

[32]97.11.21 [33]US[31]975755

[32]98.8.20 [33]US[31]137179

[71]申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约州

共同申请人 西门子公司

[72]发明人 D·L·拉恩

R·拉马恰德兰

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

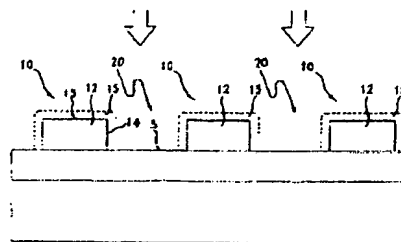
代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 蚀刻组合物及其用途

[57]摘要

一种水溶液蚀刻剂组合物,含有约 0.01—15wt% 的硫酸和约 0.01—20wt% 的过氧化氢或约 1—30ppm 臭氧,以及约 0.01—100ppm 的氢氟酸,该组合物可以有效地从基底或导电材料上去除聚合物和通路残留物,特别是从其上具有铝接线的集成电路芯片上去除所述的残留物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

- 1、一种水溶液中的蚀刻剂组合物，含有：
 - a)约0.01 - 15 wt%的硫酸；
 - b)约0.1 - 100 ppm的含氟化合物；以及
 - c)选自约0.01 - 20 wt%的过氧化氢和约1 - 30ppm臭氧中的一种。
- 2、权利要求1的蚀刻剂组合物，其特征在于含氟化合物含有氢氟酸。
- 3、权利要求1的蚀刻剂组合物，其特征在于含有约0.01 - 20 wt%的过氧化氢。
- 4、权利要求1的蚀刻剂组合物，其特征在于含有约1 - 30ppm臭氧。
- 5、权利要求2的蚀刻剂组合物，其特征在于含有约1 - 10 wt%的硫酸和约1 - 10 wt%的过氧化氢以及约1 - 50 ppm的氢氟酸。
- 6、权利要求2的蚀刻剂组合物，其特征在于含有约5 wt%的硫酸、约12 wt%的过氧化氢以及约10 ppm的氢氟酸。
- 7、权利要求1的蚀刻剂组合物，其特征在于包括去离子水。

说明书

蚀刻组合物及其用途

本申请是待批的申请号为08/975,755的美国专利（1997年11月21日申请，名称为“蚀刻组合物及其用途”，授让于本申请的授让人）的部分继续申请，所述待批的申请号为08/975,755的美国专利是待批的申请号为08/832,999的美国专利（1997年4月4日申请，名称为“蚀刻组合物及其用途”，授让于本申请的授让人）的部分继续申请，这两篇申请的内容引入本文作为参考。

本申请涉及一种蚀刻组合物，特别是涉及能够去除由于预先金属反应性离子蚀刻处理而残留于基底上的无机聚合物的组合物。另外，本发明涉及通过使用本发明的蚀刻组合物而去除这种聚合物残留物的方法。

铝和铝合金经常在大规模集成电路中用于“金属化”。这种铝合金包括含有少量铜（用于降低电迁移效应的电势）的那些合金，当向器件施加电流时诱发铝原子的迁移。在铝中加入少量的硅或钛可以使与孔接触时发生的电峰值最小化。

为了形成花样的金属化，需进行一系列工艺步骤。这些步骤包括沉积含铝层，在含铝层上涂覆光致蚀刻膜，例如通过将光致蚀刻膜的选定部分暴露于穿过掩膜或光栅的光束中然后根据所用光致蚀刻膜的类型或者去除光致蚀刻膜的曝光部分或者未曝光部分而在该光致蚀刻膜上形成预定的所需花样的图案，以及最后去除未被残留光致蚀刻膜所掩盖区域上的铝或铝合金层。随后，去除残留的光致蚀刻膜。

更具体地，在半导体器件中用于BEOL线路/联线的铝/铜金属接线通常是通过反应性离子蚀刻工艺刻划形成的。这种工艺包括用光致蚀刻材料形成铝/铜金属层花样，然后在氯环境中使用三氯化硼、HCl气体、Cl₂气或任何其它含氯的反应性物质进行反应性离子蚀刻（RIE），以将暴露的铝/铜金属层蚀刻掉。但是，这种蚀刻工艺在金属接线附近留下残留物，其组成除了铝的配合聚合氧化物外，还伴有结合在无机基质中的氯。这些通常被称作侧壁聚合物残留物，在暴露于诸如大气和/或潮湿环境中时，存在的这

种残留物是铝/铜接线的腐蚀源。另外，痕量的氯会破坏氧化铝钝化层并腐蚀下层的铝。传统地，避免使用含氟化合物（特别是氢氟酸），因为它倾向于降低金属（特别是铝）接线的质量。

另外，在RIE工艺之后，在半导体晶片表面残留侧壁聚合物。这些已知为“聚合物轨迹（rails）”的侧壁聚合物是无机性质，并且具有各种化学成分，包括铝、硅、钛、氧、碳和氯。由于这些成分中的每一种都倾向于与半导体晶片反应和/或影响晶片的功能，因此希望去除这些侧壁聚合物。目前均使用铬酸/磷酸酸洗或者溶剂基化学方法进行后金属RIE清洗步骤。但是，使用溶剂基化学方法中一种通用的化学成分是胺，而胺使某些类型的光致蚀刻物质产生问题。已经试图使用基于稀硫酸和过氧化氢混合物的溶液来去除聚合物轨迹。但是，这些方法并未成功地去除所有类型的聚合物轨迹。例如，如图1所示，在存在绝缘金属垫的区域目前的方法并不完全适用，因为这种区域的金属接线的密度比半导体芯片的排布区域和主要由二氧化硅所占据的周围区域的金属接线的密度低。图1表明了使用本发明溶液的情况。在图1中，示出了经过RIE处理的晶片。RIE工艺的方向由箭头所示。结构10包括多层。例如，可能有氧化层11和导电层12。RIE工艺选择性地去除部分导电层以暴露氧化层。因此，很少在氧化层11的表面5上不留下残留物。在这种情况下，RIE处理如箭头所示指向表面5。但是，结构10可包括覆盖结构10的侧壁13和顶部14的固体膜15。

另一方面，如图2所示，用于处理步骤的蚀刻剂不包括聚合物蚀刻剂。例如，可以存在氧化层区域，其中已经预先形成了通路25并填充了该通路。优选地，用于填充通路25的材料是导体材料。该通路在不同层次的晶片之间提供电连通。本发明的蚀刻剂溶液也可用于清除朝向通路25的多种类型残留物材料形成的通路20。残留物材料包括氧、硅、碳和底层导电层的元素，但是并不限于此。

因此，提出了用于去除这些侧壁聚合物残留物和聚合物轨迹的方法。一种较通用的方法是使用铬酸/磷酸浴。但是，这种方法只是在一定程度上有效。另外，铬酸/磷酸浴某种程度地倾向于电化学蚀刻铝，特别是靠近于通常所存在的钨触点处，因此，造成铝金属层的剥蚀。

因此，提供了一种能够去除侧壁聚合物和通路残留物的蚀刻方法，该

[illegible]

图1是说明本发明所要解决之问题的部分半导体器件的截面图。

本发明提供了一种能够去除通路残留物的蚀刻剂组合物，该组合物对铝接线或由其它导电材料制成的接线没有不利作用。另外，从环境观点来看，本发明的蚀刻剂组合物是非常适合的。因此，该蚀刻剂组合物特别适合于去除粘附在绝缘区域内金属接线上的无机聚合物，与排布区域相比，在绝缘区域内的硅浓度更高。

本发明的另一方面涉及从基底上去除聚合物和通路残留物，包括用一种水溶液接触该基底，该水溶液含有约0.01 - 15 wt%的硫酸，约0.01 - 20 wt%的过氧化氢，或者约1 - 30ppm臭氧。

本发明的蚀刻剂组合物是一种水溶液，含有约0.01 - 15 wt%而优选为约1 - 10 wt%的硫酸，约0.01 - 20 wt%的过氧化氢，约0.1 - 100 ppm氢氟酸，而优选约1 - 10 wt%过氧化氢，或者约1 - 30ppm而优选为约5 - 20ppm臭氧，以及余量基本上为水，并且更优选为含有0.1 - 100 ppm含氟化物的化合物，优选为氢氟酸。该含氟化物的化合物不必是氢氟酸。该含氟化物的化合物必须是能够向蚀刻组合物提供游离的氟化物。优选地是，该含氟化物的化合物能够向蚀刻剂溶液提供至少约8 ppm至多约12ppm当量的氢氟酸。优选的本发明的蚀刻剂组合物是约8 wt%硫酸、约1.5 wt%过氧化氢其余为

水的水溶液，以及更优选的，含有约10ppm含氟化物的化合物，优选是氢氟酸。该组合物优选在约35℃温度使用。其它更优选的本发明的蚀刻剂组合物是约9 wt%硫酸、约4 wt%过氧化氢其余为水的水溶液，以及更优选的，含有约10ppm含氟化物的化合物，优选是氢氟酸。该组合物优选在约35℃温度使用，并且特别适合于去除较稠和粘着力较强的侧壁聚合物。又一更优选的本发明的蚀刻剂组合物是约5 wt%硫酸、约12 wt%过氧化氢以及约10ppm氢氟酸的水溶液。所用的水优选是去离子水。

本发明的蚀刻剂组合物可以通过将硫酸水溶液如98 wt%的硫酸水溶液与过氧化氢水溶液如30 wt%的过氧化氢水溶液和氢氟酸水溶液如49 wt%的氢氟酸水溶液混合，然后将这些混合溶液加入至水中制备，加入量应能提供所需百分含量的硫酸、过氧化氢和氢氟酸。

含有臭氧的组合物可以通过将臭氧气鼓泡通入含有所需量的硫酸和水的水性组合物中而制得，或者通过膜将臭氧气扩散入水中，然后将硫酸加入水中而制得，或者通过其它合适的方法制得。

本发明的蚀刻剂组合物去除在反应性离子蚀刻之后所残留的侧壁聚合物，并且用其去除任何所嵌入的氯。本发明的蚀刻剂组合物也清洗其它残留物的通路，包括但不限于氧、碳、硅和底层导电材料的元素。还有，本发明的蚀刻剂组合物至多只是中等程度地浸蚀铝/铜接线。由于已知氢氟酸蚀刻铝/铜，其在蚀刻剂溶液中的含量必须少。当氢氟酸在所要求的蚀刻剂溶液中的含量保持少（小于约40ppm）时，则氢氟酸对铝/铜的潜在的有害作用为最小。在大多数情况下，观察不到铝被任何局部蚀刻，甚至在钨触点附近的铝也是如此。当使用现有技术的铬酸/磷酸浴时，钨起到蚀刻铝的催化剂的作用。本发明的蚀刻剂组合物也可以用于去除和清洗在化学-机械抛光和其它“清洗”处理步骤之后的残留物。

本发明的蚀刻剂组合物也导致形成原始状态的氧化铝，这起到防止后续腐蚀的钝化膜作用。例如，在35℃使用含有约2.0wt%硫酸、约1.0wt%过氧化氢和约10ppm氢氟酸的蚀刻组合物，通过俄歇光谱测量可观察到约30埃厚的氧化物。

上述的组合物各组分的相对含量倾向于防止聚合物残留物的再沉积。由于蚀刻剂具有的pH值，使得基底的氧化铝物质和二氧化硅表面的Z电势

的电荷引起表面之间的相互斥力。通过监测上述各组分的含量可保证所需的pH值。Z电势反映表面上感生的电荷，这是由于表面与溶液中的离子主要是氢离子和氢氧根离子相互反应造成的。在特定的溶液pH值条件下，对于二氧化硅为约pH 2-3而对于氧化铝约为pH 9-10的条件下，净表面电荷为0。当pH值小于零电荷点的pH值时，则表面上的电荷为正电荷。对于在酸介质中去除聚合物残留物的情况，降低了残留物在氧化的铝表面或者在二氧化硅介电材料上的再沉积倾向，这是因为所有表面具有相同极性的电荷，Z电势也具有相同的电荷极性。应该指出的是，本发明所用的氢氟酸浓度(小于约100ppm)不会导致所得蚀刻剂溶液的pH值达到产生大量电荷的程度。

本发明的蚀刻剂可通过已知技术用于与需去除聚合物或通路残留物的基底接触，例如浸入溶液中，或者优选地是将组合物喷在基底或其上具有铝铜接线的硅晶片上。典型地，在约25-95℃而优选约30-50℃的温度下喷射约1-8分钟，一般约为2分钟。之后，将晶片用去离子水清洗，然后干燥。

本发明的方法能够去除伴随铝/铜侧壁聚合物残留物的嵌氯材料。由本发明获得的铝/铜轮廓比现有技术的更光滑，并且基本上不电化学或加速浸蚀钨触点附近的Al/Cu接线。

下面表1说明了使用本发明蚀刻剂组合物对Al/Cu的不同蚀刻速率。表1中的百分含量是对于98wt%硫酸和30wt%过氧化氢(其余为水)的体积百分比。

表1: 用硫酸/过氧化物的Al/Cu的蚀刻速率

Al/Cu样品的蚀刻速率(重量法测定)			
硫酸 (%)	过氧化物 (%)	蚀刻速率 ¹ (埃/分钟)	温度 ℃
2.5	2.5	51/116	35/45
2.5	5.0	57/109	35/45
5.0	2.5	68/148	35/45
5.0	5.0	59/136	35/45
7.5	5.0	78	35
7.5	7.5	77	35

¹蚀刻速率随温度增加

表2说明了使用本发明蚀刻剂组合物对Al和0.5%Cu合金的不同蚀刻速率。表2中的百分含量是对于98wt%硫酸和30wt%过氧化氢（其余为水）的体积百分比。

表2: 用硫酸/过氧化物/氢氟酸
的Al/Cu的蚀刻速率（重量法测定）

HF (ppm)	蚀刻速率 ¹ (埃/分钟)
0	18
10	69
20	107
30	173

蚀刻速率是通过于35℃下测量30分钟时的总Al/Cu蚀刻量（重量法测定）。表2所用的溶液含有约9 wt% 硫酸、4 wt% 过氧化氢和氢氟酸，氢氟酸的加入量列于表的第一栏内，该溶液的余量为水。

表1和2中的百分含量仅是举例性的，可使用本发明范围内的其它用量。测量的蚀刻速率是在整个处理时间内的总Al/Cu蚀刻量的平均值。本文所述和描述的仅是本发明的优选实施方案，但是，如上所述，应该理解的是，本发明可以以各种组合使用和用于各种环境，并且在本文所表达的发
明概念范围内可进行变化或改进。

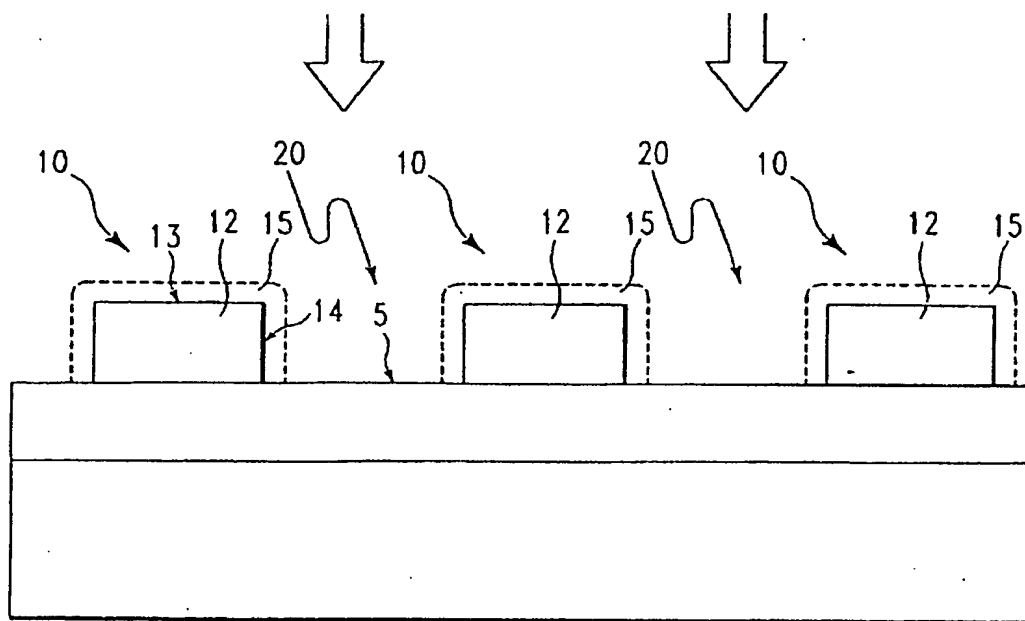


图 1

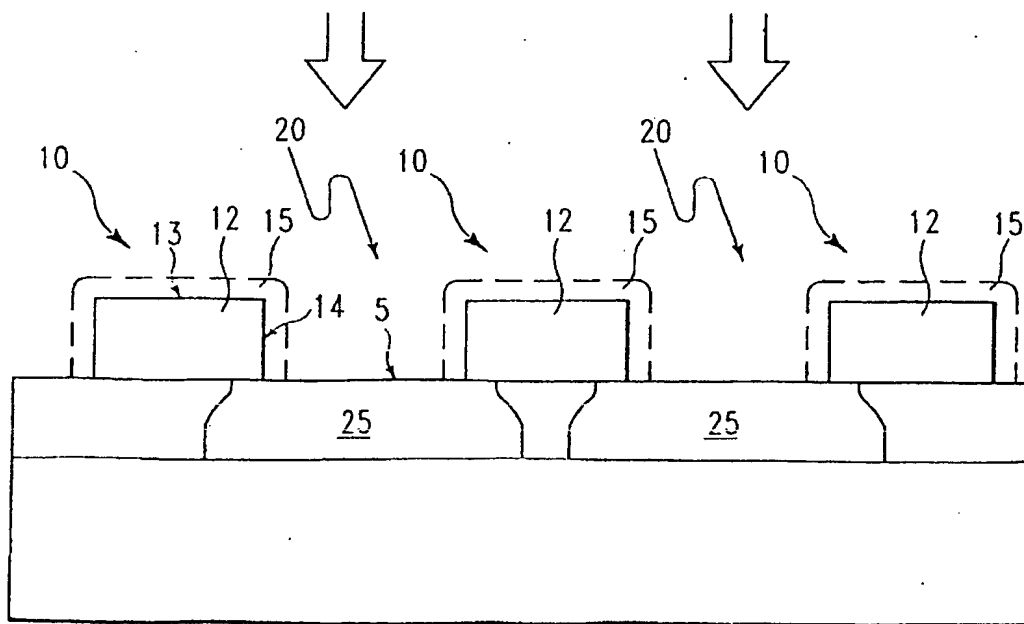


图 2